

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-077176

(43)Date of publication of application : 18.03.1994

(51)Int.Cl.

H01L 21/302

G23F 4/00

G03F 7/40

(21)Application number : 04-225550

(71)Applicant : MITSUBISHI ELECTRIC CORP

(22)Date of filing : 25.08.1992

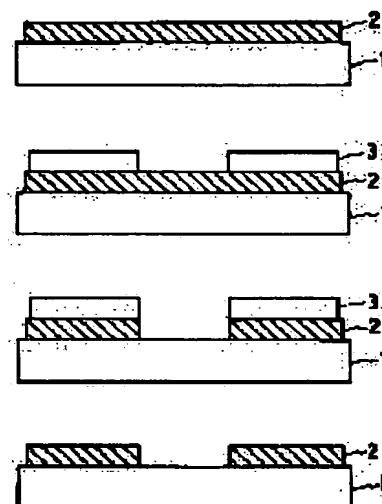
(72)Inventor : ADACHI ETSUSHI  
ADACHI HIROSHI  
NISHIMURA HIROYUKI  
MINAMI SHINTAROU

## (54) FORMATION METHOD OF PATTERN OF SILICONE RESIN

## (57)Abstract:

PURPOSE: To achieve that a pattern by a photoresist which has become inessential is removed without any residue while a desired pattern shape is kept without generating a pattern by a silicone resin such as without causing any crack or the like by a method wherein the silicone resin provided with any organic component is etched without lowering an etch rate.

CONSTITUTION: A silicone resin layer 2 is formed on a semiconductor substrate 1, a pattern composed of a photoresist layer 3 is formed on it by photolithography, the silicone resin layer 2 is dry-etched by making use of the photoresist layer 3 as a mask, and the shape of the photoresist layer 3 is transferred. At this time, a mixed gas of oxygen gas at a volume ratio of 60% and CHF<sub>3</sub> gas is used as a reaction gas.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

JP06-077176A

## CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The process which forms on a substrate the silicone film which consists of ladder mold organopolysiloxane, The process which forms the photoresist layer which has photosensitivity on said silicone film, The process which forms said photoresist layer in a predetermined pattern with a photoengraving-process technique, The mixed gas of the gas which consists of a compound of oxygen gas, a fluorine, and carbon is used. The volume ratio of the gas which consists of oxygen gas in this mixed gas and said compound performs dry etching, using as reactant gas what was doubled with the ratio of the organic component of said silicone film, and a mineral constituent. The pattern formation approach of the silicone characterized by including the process which imprints the configuration of the pattern on said silicone film by using the pattern of said photoresist as a mask.

[Claim 2] The pattern formation approach of silicone that the electron generated from reactant gas after said process to imprint, reactant ion, etc. are characterized by including the process which removes the pattern of said photoresist to said reactant gas using oxygen gas in the pattern formation approach of silicone according to claim 1 using the dry type stripper which does not participate in a reaction object.

[Claim 3] The pattern-formation approach of silicone that the electron generated from the processing by the plasma of inert gas or reactant gas, reactant ion, etc. be characterized by including the process which deteriorate the front face of said silicone film in the pattern formation approach of silicone according to claim 1 by processing which used oxygen gas for said reactant gas using the dry reaction equipment which do not participate in a reaction object after forming said silicone film on said substrate.

[Claim 4] The process which forms on a substrate the silicone film which consists of ladder mold organopolysiloxane, The process which forms the photoresist layer which has photosensitivity on said silicone film, The process which forms said photoresist layer in a predetermined pattern with a photoengraving-process technique, The process which imprints the configuration in said silicone layer by dry etching by using the pattern of said photoresist as a mask, The process from which the electron generated from reactant gas, reactant ion, etc. use oxygen gas for said reactant gas, and remove the pattern of said photoresist using the dry type stripper which does not participate in a reaction object, The pattern formation approach of the silicone characterized by including the process which carries out wet removal of the deposit generated at said process to imprint using the solution containing monoethanolamine and dimethyl sulfoxide.

[Claim 5] The process which forms on a substrate the silicone film which consists of ladder mold organopolysiloxane, The electron generated from the processing by the plasma of inert gas or reactant gas, reactant ion, etc. by processing which used oxygen gas for said reactant gas using the dry reaction equipment which does not participate in a reaction object The process which deteriorates the front face of said silicone film, and the process which forms the photoresist layer which has photosensitivity on said silicone film, The process which forms said photoresist layer in a predetermined pattern with a photoengraving-process technique, The process which imprints the configuration on said silicone film by dry etching by using the pattern of said photoresist as a mask, The pattern formation approach of the silicone characterized by including the process which removes the pattern of said photoresist by the plasma of oxygen gas, and the process which carries out wet removal of the deposit which generated at said process to imprint using the solution containing monoethanolamine and dimethyl sulfoxide.

[Translation done.]

TECHNICAL FIELD

---

[Industrial Application] This invention relates to the pattern formation approach of the silicone which consists of ladder mold organopolysiloxane.

---

[Translation done.]

## PRIOR ART

[Description of the Prior Art] The ladder mold organopolysiloxane (ladder mold silicone resin) with the structure of cross linkage of the shape of a ladder which is silicone is excellent in thermal resistance and moisture resistance, excellent in electric insulation, and since adhesion with a silicon dioxide etc. is good, it is used as an insulating layer of a semiconductor device. There are some which are shown in JP,1-32650,A in the pattern formation approach of this ladder mold silicone resin. This approach is an object with the especially desirable ladder mold silicone resin more than whose moiety of the organic component of the polysiloxane which is a principal component is the approach applied to what is a methyl group and the whole of this organic component of whose is a methyl group also in ladder mold silicone resin.

[0003] The pattern formation approach of this conventional ladder mold silicone resin (it only considers as silicone below) is explained below. First, silicone is applied with a spin coat etc. on a substrate, the pattern of a photoresist is formed by the photolithography on the silicone layer formed by carrying out heat hardening of this, and heat hardening of this is carried out. A volume ratio etches by dry etching by using the pattern of a photoresist as a mask using the plasma according the substrate with which the pattern of a photoresist was formed on the silicone layer to mixed gas with 5 - 30% of oxygen gas, low-grade fluoridation carbon gas, or fluorohydrocarbon gas, and imprints the pattern configuration of a photoresist in a silicone layer. Subsequently, the pattern of a photoresist which the volume ratio used as a mask using the plasma of mixed gas with 2 - 50% of oxygen gas, low-grade fluoridation carbon gas, or fluorohydrocarbon gas was removed, and the pattern by silicone was formed.

[0004] Here, when carrying out dry etching of the substrate with which the photoresist which consists of a silicone layer and an organic compound exists, and using the plasma of the low-grade fluoridation carbon gas which does not mix oxygen gas, or fluorohydrocarbon gas, residue remains. Although it was thought that this residue remained without etching conventionally the alkyl group which is the side chain which constitutes silicone, when this invention person investigated this residue, that this residue is a compound which uses as a raw material the low-grade fluorohydrocarbon gas used for dry etching became whether to be \*\*. Although this residue can carry out wet removal with the mixed liquor of monoethanolamine and dimethyl sulfoxide, since resistance does not have silicone in this mixed liquor, it cannot be used for the pattern formation of silicone.

[0005] On the other hand, when the plasma only by oxygen gas is used, most silicone film is not etched, but the pattern of a photoresist is etched, and a silicone layer changes to a condition with the front face near a silicon dioxide. That is, a pattern cannot imprint in a silicone layer to form a pattern in (formation). The plasma by the mixed gas of low-grade fluoridation carbon gas or fluorohydrocarbon gas, and oxygen gas is used from the above thing at the time of the dry etching of silicone. There is little effectiveness which the volume ratio of the oxygen gas in this mixed gas makes mixed gas with oxygen gas at 5% or less here, and since the volume ratio of oxygen gas becomes [ an etch rate ] extremely slow at 30% or more, 5 - 30% of the volume ratio which the oxygen gas of this mixed gas occupies is suitable.

[0006] By the way, the pattern of the photoresist used as a mask will become unnecessary if a pattern configuration is imprinted in a silicone layer by dry etching. Therefore, although the pattern of this photoresist must be removed, the photoresist which is dry etching and was exposed to the plasma is difficult to remove by etching wet [ usual ]. If the mixed liquor of monoethanolamine and dimethyl sulfoxide is used like residue also in this case, it is removable, but as mentioned above, etching wet [ this ] is not desirable to silicone. Therefore, a volume ratio also removes the pattern of this photoresist using the dry etching using the plasma of mixed gas with 2 - 50% of oxygen gas, low-grade fluoridation carbon gas, or fluorohydrocarbon gas.

[0007] By the way, if the plasma of only oxygen gas is used when removing the pattern of a photoresist by dry etching, a crack will go into the resin film of the silicone by which pattern formation was carried out. The following things were considered as a cause of this crack. Since, as for silicone, the alkyl group in that side chain (organic component) is removed by the oxygen gas plasma, the front face of this silicone is covered with a silicon dioxide. In such the condition, from the coefficient of thermal expansion of the silicon dioxide which was wearing the front face of silicone, since the coefficient of thermal expansion of internal resin is larger and extent of expansion contraction of the direction of the body of silicone is larger than the front face which changed to the silicon dioxide when heating by the electron irradiation by the plasma at the time of dry etching etc. and subsequent cooling are performed, a surface silicon dioxide cannot catch up with the expansion contraction, but a crack occurs. Therefore, when dry etching removed a photoresist, the volume ratio used the plasma of mixed gas with 2 - 50% of oxygen gas, low-grade fluoridation carbon gas, or fluorohydrocarbon gas as mentioned above.

---

[Translation done.]

## TECHNICAL PROBLEM

---

[Problem(s) to be Solved by the Invention] There was a problem said that an etch rate becomes low in the silicone containing many things which become a side chain from an organic component like a phenyl group although it is suitable for the silicone which contains many methyl groups in a side chain in the dry etching for which the volume ratio used the plasma of mixed gas with oxygen gas [ of 5 – 30 volume % ], fluoridation carbon gas, or fluorohydrocarbon gas in the dry etching when imprinting a pattern first since it was made as mentioned above conventionally. Moreover, in the former, since the volume ratio had removed the pattern of the photoresist used as a mask by the dry etching using the plasma of mixed gas with 2 – 50% of oxygen gas, low-grade fluoridation carbon gas, or fluorohydrocarbon gas, there was a problem referred to as that the silicone layer of the layer under it will also be etched at this time. Therefore, in order to have made the pattern of silicone into desired thickness, the removal time amount of a photoresist needed to be controlled and it was that to which it reaches to an extreme of difficulty very much.

[0009] Furthermore, when artificers investigated and there were few volume ratios of the oxygen gas in the mixed gas of the low-grade fluoridation carbon gas used at the time of dry etching or fluorohydrocarbon gas, and oxygen gas as 0 – 30%, it became clear that residue tends to remain as mentioned above. By the way, although this residue is a product which uses as a raw material fluorohydrocarbon used for etching as mentioned above, it is hard to deposit it on a flat part with high spatter effectiveness among dry etching, and easy to deposit it on the side-attachment-wall section of a pattern. For this reason, if the plasma of the mixed gas of the low oxygen gas of a volume ratio, low-grade fluoridation carbon gas, or fluorohydrocarbon gas is used, it is thought that it can etch into an anisotropy. That is, in dry etching, when imprinting this configuration to lower layer resin etc. by using the pattern of a photoresist as a mask, to a substrate, not all carry out incidence of the active species which participates in etching generated by the plasma of dry etching perpendicularly, and carry out incidence to a substrate (candidate for etching) from various directions. When active species carries out incidence aslant from the side face of a mask (photoresist) pattern, the configuration of a mask pattern will be imprinted in the condition that the lower layer resin etched by this is thinner than the configuration of a mask pattern.

[0010] However, the side attachment wall of the pattern which it will form if the product from etching gas deposits on the side attachment wall of a pattern will be etched, and it is lost here that the imprinted pattern becomes thin of it. That is, it means that anisotropic etching was carried out. However, the deposited residue is unremovable with the plasma by oxygen gas. Although the approach of forming a pattern in an above-mentioned anisotropy is applied also to the pattern formation of inorganic film, such as silicon dioxide film and silicon, when the pattern to form is these inorganic film, the approach of carrying out wet removal of the photoresist using the mixed solution of monoethanolamine and dimethyl sulfoxide has been taken. However, silicone had the problem that silicone thickness decreased, when there is no resistance in the mixed solution of this monoethanolamine and dimethyl sulfoxide not much and wet etching by this was applied.

[0011] This invention was made in order to solve the above problems, it is etched also in the silicone which has what kind of organic component, without reducing an etch rate, and while it has been the pattern configuration considered as the request which does not have deterioration in the pattern of silicone — a crack enters — it aims at enabling it to remove without residue the pattern of a photoresist which became unnecessary.

---

[Translation done.]

**MEANS**

[Means for Solving the Problem] This invention is characterized by providing the following in the pattern formation approach of silicone. The process which forms on a substrate the silicone film with which things other than a methyl group also exist in an organic component. The process which forms the photoresist layer which has photosensitivity on the silicone film. The process which forms a photoresist layer in a predetermined pattern with a photoengraving-process technique. The process to which the volume ratio of the gas which consists of oxygen gas in this mixed gas and said compound using the mixed gas of the gas which consists of a compound of oxygen gas, a fluorine, and carbon performs dry etching, using as reactant gas what was doubled with the ratio of the organic component of said silicone film, and a mineral constituent, and imprints the configuration of that pattern on the silicone film by using the pattern of a photoresist as a mask. And this invention is characterized by the electron generated from reactant gas, reactant ion, etc. including the process which uses oxygen gas for reactant gas by the dry type stripper which does not participate in a reaction object, and removes the pattern of a photoresist in the pattern formation approach of above-mentioned silicone after the process to imprint. In addition, in the pattern-formation approach of the above-mentioned silicone, after this invention forms silicone on a substrate, it is in the processing by the plasma of inert gas, or the processing which used for reactant gas the oxygen gas by the dry reaction equipment with which neither the electron generate from reactant gas nor reactant ion participates in a reaction object, and is characterize by to include the process which deteriorates the front face of the silicone film.

[0013] Moreover, the pattern formation approach of the silicone this invention. The process which forms the layer of silicone on a substrate, and the process which forms the photoresist layer which has photosensitivity on the silicone film, The process which forms a photoresist layer in a predetermined pattern with a photoengraving-process technique, The process which imprints the configuration in a silicone layer by dry etching by using the pattern of a photoresist as a mask, The process from which the electron generated from reactant gas, reactant ion, etc. use oxygen gas for reactant gas by the dry type stripper which does not participate in a reaction object, and remove the pattern of a photoresist, It is characterized by including the process which carries out wet removal of the deposit generated at the process to imprint using the solution containing monoethanolamine and dimethyl sulfoxide.

[0014] Moreover, the pattern formation approach of the silicone this invention. The process which forms the layer of silicone on a substrate, the electron generated from the processing by the plasma of inert gas or reactant gas, reactant ion, etc. by processing which used for reactant gas the oxygen gas by the dry reaction equipment which does not participate in a reaction object. The process which deteriorates the front face of the silicone film, and the process which forms the photoresist layer which has photosensitivity on the silicone film, The process which forms a photoresist layer in a predetermined pattern with a photoengraving-process technique, The process which imprints the configuration in a silicone layer by dry etching by using the pattern of a photoresist as a mask, It is characterized by including the process which removes the pattern of a photoresist by the plasma of oxygen gas, and the process which carries out wet removal of the deposit which generated at the process to imprint using the solution containing monoethanolamine and dimethyl sulfoxide.

---

[Translation done.]

## OPERATION

---

[Function] In the dry etching at the time of a pattern imprint, reactant gas reacts the neither more nor less with the organic component for etching, and each component of the silicone which consists of mineral constituents. In addition, when removing the pattern of a photoresist which became unnecessary, the temperature change of a silicone layer seldom happens. And the front face of silicone will be in the condition of not being invaded by the solution containing the oxygen gas plasma, monoethanolamine, and dimethyl sulfoxide. Moreover, since the dry type stripper of a low damage mold is used, an electron, reactant ion, etc. of high energy do not participate in a silicone front face.

---

[Translation done.]

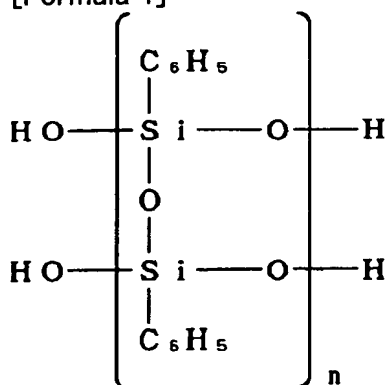
## EXAMPLE

[Example] Hereafter, the example of this invention is explained using drawing.

(Example 1) Drawing 1 (a) - (d) is the process sectional view showing one example of this invention. First, the weight average molecular weight which is shown in \*\* 1 and which has an OH radical in a side chain with a phenyl group at an end as an organic component carries out the spin coat of the anisole solution (what was adjusted to concentration about 35% of the weight) of the ladder mold organopolysiloxane (silicone) of about 4000 on the semi-conductor substrate 1. Prebaked 80 degrees C for 30 minutes in nitrogen-gas-atmosphere mind, and after that, carry out in 30 minutes at 150 degrees C, carry out postbake to the order for 60 minutes at 350 degrees C, it was made to harden, and the silicone layer 2 with a thickness of about 1 micrometer was formed ( drawing 1 (a)).

[0017]

[Formula 1]



[0018] However, n is an integer which gives weight average molecular weight 4000 [ about ].

[0019] Subsequently, the spin coat of the positive type photoresist is carried out on the hardened silicone layer 2, it prebakes for 30 minutes at 80 degrees C in nitrogen-gas-atmosphere mind, and the photoresist layer 3 with a thickness of about 1.5 micrometers is formed. In order to irradiate ultraviolet rays through a photo mask at this photoresist layer 3, to form a desired pattern by the photolithography method developed by being immersed in a developer after that etc. and to raise the dry etching-proof engine performance of this pattern, postbake for 30 minutes was performed at 120 degrees C, and the mask pattern by the photoresist layer 3 was formed ( drawing 1 (b)).

[0020] Next, it is oxygen gas and CHF3 considering the silicone layer 2 in which the mask pattern by this photoresist layer 3 was formed as reactant gas. The mixed gas of gas was used and dry etching was carried out by the RIE method under the pressure of 10Pa, and the conditions of RF output 400W. It has etched in a short time for a little less than 5 minutes ( drawing 1 (c)). Here, the ratio of molecular weight with the siloxane (SiO) which is the mineral constituent which combines the silicone layer 2 shown in \*\* 1 the phenyl group (-C6H5) which is an organic component, and in the shape of a ladder is about 3:2. Therefore, the reactant gas at the time of etching is the oxygen gas which made the volume ratio 60%, and CHF3. Mixed gas with gas is used.

[0021] This ratio is the following, and is made and computed. Since the phenyl group which is an organic component consists of six carbon of molecular weight 12, and five hydrogen of molecular weight 1, the molecular weight of this phenyl group is  $12 \times 6 + 1 \times 5 = 77$ . Since the siloxane which is a mineral constituent consists of one silicon of molecular weight 28, and one oxygen of molecular weight 16, the molecular weight of this siloxane is 44. The silicone shown by \*\* 1 here is the compound which H (hydrogen) and OH (OH radical) combined with both ends, although the condition that the siloxane which one phenyl group combined had joined together in the shape of a ladder through one oxygen (ladder mold) was made into basic structure and n of this basic structure were connected. Therefore, since the ratio of the organic component of silicone and mineral constituent which are shown by this \*\* 1 is a ratio with the oxygen which is carrying out a phenyl group, a siloxane, and ladder association, it is set to  $:(\text{molecular weight } \times 2 \text{ of phenyl group}) : (\text{molecular weight of molecular weight } \times 2 + \text{oxygen of siloxane})$   $** (77 \times 2) : (44 \times 2 + 16)$   $** 3:2$ .

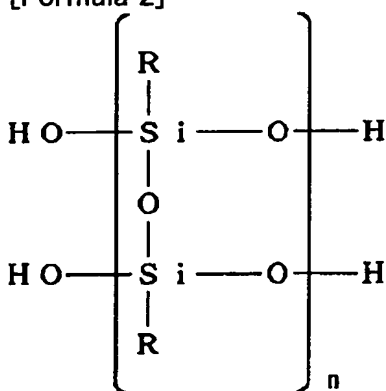
[0022] Finally, ashing removal of the photoresist layer 3 was carried out using low damage mold Usher of the type which the plasma generating room and the reaction chamber separated, using oxygen gas as reactant gas ( drawing 1 (d)). In this way, a crack was not accepted in the silicone layer 2 by which pattern formation was

carried out, and reduction in thickness was not seen, either, and there was also no adhesion of residue. In addition, also when a photoresist layer 3 was removed using Usher of the low damage mold of an parallel monotonous mold who uses oxygen gas for reactant gas (ashing), the same result as this was obtained. In this type of Usher, neither the electron which it becomes [ electron ] only a neutral radical participating in ashing among the active species generated by the plasma, and it collides [ electron ] with an ashing object, and makes heat emit, nor reactant ion ( $O^-$ ) reaches the semi-conductor substrate 1 with the silicone layer 2.

[0023] (Example 2) Although the above-mentioned example 1 showed the pattern formation method about the silicone which has only a phenyl group in a side chain, the same is said of the silicone which doubles and has a methyl group and a phenyl group as other silicone is sufficient as, for example, shown in \*\* 2. In this case, for the ratio of the molecular weight of an organic component and a siloxane, since it is 2:3, a volume ratio is 40% of oxygen gas, and  $CHF_3$  as reactant gas. Etching as reactant gas using mixed gas with gas, others all performed pattern formation on condition that the example 1. Etching could be performed in a short time for a little less than 3 minutes, and the good result was obtained like [ after removal of a photoresist layer 3 ] the example 1.

[0024]

[Formula 2]



[0025] However, R is a methyl group or a phenyl group, and the mole ratio of a methyl group and a phenyl group is 2:1. Moreover, n is an integer which gives weight average molecular weight 4000 [ about ].

[0026] (Example 3) The oxygen gas of reactant gas [ in / at the above-mentioned example / to the organic component of the silicone layer 2, and the ratio of a siloxane / dry etching ], and  $CHF_3$  By doubling the ratio of gas, dry etching when imprinting the pattern of a photoresist layer 3 is performed. Thereby, it is  $CHF_3$ . The residue which is a resultant by the dry etching from the gas plasma did not occur, but low damage mold Usher had removed the photoresist layer 3 as reactant gas only using oxygen gas, without taking this residue into consideration. However, it sets at the process which imprints not the thing to restrict to this but the photoresist layer 3 shown in drawing 1 (c) of an example 1, and a volume ratio is 20% of oxygen gas, and  $CHF_3$  as reactant gas. It is good in a line for 30 minutes using mixed gas with gas. Others performed the process same to drawing 1 (d) as an example 1. And finally the wet process was performed with monoethanolamine and dimethyl sulfoxide mixed liquor, and residue was removed.

[0027] Although the oxygen gas plasma was used by low damage mold Usher like the example 1 when removing a photoresist layer 3 in the case of this example, thereby, a change of state is carried out and the resistance over monoethanolamine and dimethyl sulfoxide mixed liquor with the front face of the silicone layer 2 near a silicon dioxide improves. Consequently, the front face where neither residue nor a crack as well as an example 1 is seen was able to be obtained. Furthermore, since dry etching was carried out with reactant gas with few rates of a volume ratio of oxygen gas when imprinting the pattern of a photoresist layer 3, it changed into the condition of anisotropic etching more, and pattern formation with high process tolerance was completed.

[0028] (Example 4) Although Usher of a low damage mold was used in the above-mentioned example when removing a photoresist layer 3, Usher who is not a low damage mold can be used for removal of a photoresist layer 3 by pretreating in the silicone layer 2. In this case, the same process as an example 1 is first performed to drawing 1 (a), and the silicone layer 2 is formed on the semi-conductor substrate 1. Then, RF output 400W and a pressure performed nitrogen gas plasma treatment for 1 minute under the conditions of 9Torr(s) as pretreatment. It enters so that it may change to a condition with the front face of the silicone layer 2 near a silicon dioxide by this and a nitrogen atom may fill a clearance, and the front face will be in a more precise condition. Subsequently, as shown in drawing 1 (b) and (c), it etched according to the same process as an

example 1. Finally, the oxygen gas plasma removed the photoresist layer 3 using barrel-type Usher who is not a low damage mold.

[0029] Although the crack had arisen on the front face of the silicone layer 2 in the former when Usher who is not a low damage mold removed the photoresist layer 3 (ashing), this is based on the reason shown below. Silicone will change to a condition with the front face near a silicon dioxide, if energy is given by the oxygen gas plasma or the nitrogen gas plasma. Existence of high energy [ at this time ] electron [ the reactant ion generated by the oxygen gas plasma, an electron, etc. ] active species performs change to that silicon dioxide more rapidly. And a big temperature change is also produced in the rapid chemical reaction and coincidence. if a big temperature change arises in coincidence when the front face of silicone changes with plasma to the condition near a silicon dioxide, a crack will arise on the front face which changed to the condition near a silicon dioxide, and the front face which changed into the condition near a silicon dioxide since the stress by heat with the carrying-out silicone layer differed greatly.

[0030] However, since it is hard to produce reactant ion, an electron, etc., the above exothermic reaction cannot occur, therefore can make change in the condition near [ without generating of a crack ] a silicon dioxide cause on the surface of silicone in processing by the nitrogen gas plasma or the oxygen gas plasma using Usher of a low damage mold. Thus, a crack was not accepted, either but the silicone layer 2 by which pattern formation was carried out obtained the good result like the example 1.

[0031] (Example 5) pretreatment by the oxygen gas plasma are easy to be the processing which it does not restrict [ processing ] to this and changes the front face of the silicone layer 2 to a silicon dioxide although nitrogen gas plasma treatment was performed as pretreatment in the above-mentioned example 4, and using Usher of a low damage mold -- the front face of the silicone layer 2 -- a silicon dioxide -- you may make it change to a near condition In the case of this example 5, the same process as an example 4 is first performed to drawing 1 (a), and the silicone layer 2 is formed on the semi-conductor substrate 1. Then, oxygen gas plasma treatment was performed for 1 minute under RF output 400W and conditions with a pressure of 20Pa using low damage mold Usher, after this, the same process as an example 4 was performed and pattern formation was carried out. In this example 5, since it is pretreating by the oxygen gas plasma and supply of oxygen is also carried out in addition to supply of energy, the front face of the silicone layer 2 is changing to the condition more near a silicon dioxide as compared with pretreatment of an example 4. Then, when the silicone layer 2 was observed, the good result was obtained like the example 1.

[0032] (Example 6) It is the oxygen gas of reactant gas, and CHF<sub>3</sub> at the time of the dry etching which it is materialized that it is the same as that of the relation between an example 1 and an example 3, and imprints the pattern of a photoresist layer 3 also in the above-mentioned examples 4 and 5 here. The content of oxygen gas may be made low, without doubling the ratio of gas with the molecular weight ratio of the organic component of the silicone layer 2, and a siloxane. In the case of this example 6, the same process as an example 4 was performed to drawing 1 (b), and etching was performed at the same process as an example 3. And the oxygen gas plasma performed for removal of a photoresist layer 3 using Usher of the same barrel type as an example 4 first, in addition the mixed liquor of monoethanolamine and dimethyl sulfoxide was used for it like the example 3 at removal of residue. Then, when the silicone layer 2 was observed, the good result was obtained like the example 3.

[0033] (Example 7) Even if the oxygen gas plasma performs pretreatment of the silicone layer 2 using Usher of a low damage mold like an example 5 and it finally uses the mixed liquor of monoethanolamine and dimethyl sulfoxide for removal of residue like an example 3 again, the same effectiveness as the above-mentioned example is done so.

[0034] (Example 8) In addition, in the above-mentioned example, although the positive type was used for the photoresist layer 3, it is not limited to this, and even if it uses a negative mold, the same effectiveness is acquired. Moreover, in the above-mentioned example, before carrying out spin coating of the photoresist layer 3, heat curing of the silicone layer 2 was carried out, but it is not limited to this, and the same effectiveness is acquired, even if it carries out after removing a photoresist layer 3.

---

[Translation done.]

## EFFECT OF THE INVENTION

---

[Effect of the Invention] In this invention, the plasma of the low-grade fluoridation carbon which has the oxygen gas concentration doubled with the quantitative formula of the organic component of silicone in the dry etching of silicone, or fluorohydrocarbon is used as explained above. Therefore, pattern formation can also perform silicone, such as a phenyl group, in a short time, without the etching speed of dry etching falling [ a side chain ]. Moreover, since only a photoresist can be removed alternatively, without a crack's arising in silicone or thickness decreasing, since low damage mold Usher was used for dry type removal of a photoresist in this invention, the pattern precision of silicone improves as a result. Moreover, in this invention, without a crack's arising in silicone or thickness decreasing, even if it performs dry type removal of a photoresist with the oxygen gas plasma by barrel-type Usher since it pretreated after membrane formation of silicone with the inactive plasma or the oxygen gas plasma by low damage mold Usher and the front face of silicone was changed to the condition near a silicon dioxide, only a photoresist can be removed alternatively and pattern precision improves too.

[0036] On the other hand, in this invention, after membrane formation of silicone, it processes with the inactive plasma or the oxygen gas plasma by low damage Usher, that front face is changed to the condition near a silicon dioxide, and, in addition, the oxygen gas plasma is used also at the time of dry type removal of a photoresist pattern. Therefore, in order to remove the residue (deposit) which remained by the dry etching when imprinting the pattern of a photoresist, even if it processes with the mixed liquor of monoethanolamine and dimethyl sulfoxide, the wet removal of the deposit can be carried out, without a crack's arising to the pattern of silicone or thickness decreasing. For this reason, the etching conditions by reactant gas with the low rate of a volume ratio of the oxygen gas which a deposit produces in the dry etching which imprints a pattern can be chosen, anisotropic etching becomes possible as a result, and pattern precision improves. If the pattern technique of this invention is used when silicone is applied to the interlayer insulation film of a semiconductor device etc. by the above thing, dependability will improve in the productivity list of a semiconductor device.

---

[Translation done.]

## DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the process sectional view showing one example of this invention.

[Description of Notations]

1 Semi-conductor Substrate

2 Silicone Layer

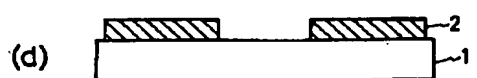
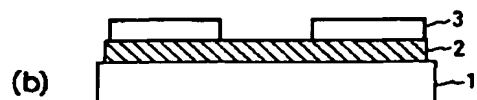
3 Photoresist Layer

---

[Translation done.]

## DRAWINGS

[Drawing 1]



- 1: 半導体基板  
2: 珪素酸化膜層  
3: フォトリソグレイ層

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-77176

(43)公開日 平成6年(1994)3月18日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/302	F	9277-4M		
C 2 3 F 4/00	E	8414-4K		
G 0 3 F 7/40	5 2 1	7124-2H		

審査請求 未請求 請求項の数5(全 7 頁)

(21)出願番号 特願平4-225550

(22)出願日 平成4年(1992)8月25日

(71)出願人 000006013

三菱電機株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号

(72)発明者 足立 悦志

兵庫県尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三

菱電機株式会社生産技術研究所内

(72)発明者 足達 廣士

兵庫県尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三

菱電機株式会社生産技術研究所内

(72)発明者 西村 浩之

兵庫県尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三

菱電機株式会社生産技術研究所内

(74)代理人 弁理士 高田 守

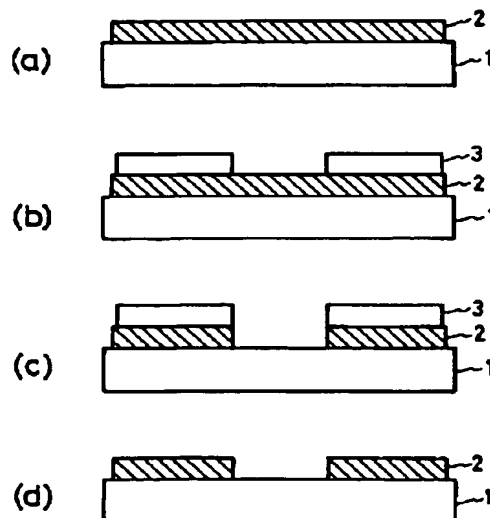
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 珪素樹脂のパターン形成方法

(57)【要約】

【目的】 どのような有機成分を有する珪素樹脂においても、エッチング速度を落とすことなくエッチングし、クラックが入るなど珪素樹脂のパターンに変質がない所望とするパターン形状のままで、不要となったフォトリソジストのパターンを残渣なく除去できるようにする。

【構成】 半導体基板1上に珪素樹脂層2を形成し、その上にフォトリソジスト層3からなるパターンをフォトリソグラフィにより形成し、このフォトリソジスト層3をマスクとしてドライエッチングにより珪素樹脂層2をエッチングして、フォトリソジスト層3の形状を転写する。このとき、反応ガスとして体積比が60%の酸素ガスとC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>F<sub>6</sub>ガスとの混合ガスを用いる。



1: 半導体基板  
2: 珪素樹脂層  
3: フォトリソジスト層

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ラダー型オルガノポリシロキサンからなる珪素樹脂膜を基板上に形成する工程と、  
前記珪素樹脂膜上に感光性を有するフォトレジスト層を形成する工程と、

前記フォトレジスト層を写真製版技術により所定のパターンに形成する工程と、

酸素ガスとフッ素および炭素の化合物からなるガスの混合ガスを用い、この混合ガスにおける酸素ガスと前記化合物からなるガスの体積比が前記珪素樹脂膜の有機成分と無機成分の比に合わせたものを反応ガスとして用いてドライエッチングを行い、前記フォトレジストのパターンをマスクとしてそのパターンの形状を前記珪素樹脂膜に転写する工程とを含むことを特徴とする珪素樹脂のパターン形成方法。

【請求項2】 請求項1記載の珪素樹脂のパターン形成方法において、

前記転写する工程の後、反応ガスから生成する電子や反応性イオンなどが反応対象物に関与しない乾式除去装置を用い、前記反応ガスに酸素ガスを使用して前記フォトレジストのパターンを除去する工程を含むことを特徴とする珪素樹脂のパターン形成方法。

【請求項3】 請求項1記載の珪素樹脂のパターン形成方法において、

前記珪素樹脂膜を前記基板上に形成した後、不活性ガスのプラズマによる処理か、または反応ガスから生成する電子や反応性イオンなどが反応対象物に関与しない乾式反応装置を用い前記反応ガスに酸素ガスを用いた処理かにより、前記珪素樹脂膜の表面を変質させる工程を含むことを特徴とする珪素樹脂のパターン形成方法。

【請求項4】 ラダー型オルガノポリシロキサンからなる珪素樹脂膜を基板上に形成する工程と、  
前記珪素樹脂膜上に感光性を有するフォトレジスト層を形成する工程と、

前記フォトレジスト層を写真製版技術により所定のパターンに形成する工程と、

前記フォトレジストのパターンをマスクとしてドライエッチングによりその形状を前記珪素樹脂層に転写する工程と、

反応ガスから生成する電子や反応性イオンなどが反応対象物に関与しない乾式除去装置を用い、前記反応ガスに酸素ガスを用いて前記フォトレジストのパターンを除去する工程と、

前記転写する工程で生成した堆積物をモノエタノールアミンとジメチルスルホキシドとを含む溶液を用いて湿式除去する工程とを含むことを特徴とする珪素樹脂のパターン形成方法。

【請求項5】 ラダー型オルガノポリシロキサンからなる珪素樹脂膜を基板上に形成する工程と、

不活性ガスのプラズマによる処理か、または反応ガスか

2

ら生成する電子や反応性イオンなどが反応対象物に関与しない乾式反応装置を用い前記反応ガスに酸素ガスを用いた処理かにより、前記珪素樹脂膜の表面を変質させる工程と、

前記珪素樹脂膜上に感光性を有するフォトレジスト層を形成する工程と、

前記フォトレジスト層を写真製版技術により所定のパターンに形成する工程と、

前記フォトレジストのパターンをマスクとしてドライエッチングによりその形状を前記珪素樹脂膜に転写する工程と、

前記フォトレジストのパターンを酸素ガスのプラズマにより除去する工程と、

前記転写する工程で生成した堆積物をモノエタノールアミンとジメチルスルホキシドとを含む溶液を用いて湿式除去する工程とを含むことを特徴とする珪素樹脂のパターン形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、ラダー型オルガノポリシロキサンからなる珪素樹脂のパターン形成方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 珪素樹脂である梯子状の架橋構造をもつラダー型オルガノポリシロキサン（ラダー型シリコーン樹脂）は耐熱性、耐湿性に優れ、電気絶縁性に優れており、また、二酸化珪素などとの密着性が良好なので、半導体装置の絶縁層として用いられている。この、ラダー型シリコーン樹脂のパターン形成方法には、例えば特開平1-32650号公報に示されているものがある。この方法は、ラダー型シリコーン樹脂の中でも、主成分であるポリシロキサンの有機成分の半数以上がメチル基であるものに適用される方法であり、この有機成分が全てメチル基であるラダー型シリコーン樹脂が特に好ましい対象である。

【0003】 この従来のラダー型シリコーン樹脂（以下単に珪素樹脂とする）のパターン形成方法を以下に説明する。まず、基板上に珪素樹脂をスピンコートなどにより塗布し、これを加熱硬化することにより形成した珪素樹脂層の上に、フォトリソグラフィによりフォトレジストのパターンを形成し、これを加熱硬化させる。珪素樹脂層の上にフォトレジストのパターンが形成された基板を、体積比が5～30%の酸素ガスと低級の弗化炭素ガス、または弗化炭化水素ガスとの混合ガスによるプラズマを用い、フォトレジストのパターンをマスクとしてドライエッチングによりエッチングし、フォトレジストのパターン形状を珪素樹脂層に転写する。ついで、体積比が2～50%の酸素ガスと低級の弗化炭素ガス、または弗化炭化水素ガスとの混合ガスのプラズマを用いてマスクとして用いたフォトレジストのパターンを除去し、珪

素樹脂によるパターンを形成していた。

【0004】ここで、珪素樹脂層と有機化合物からなるフォトレジストとが存在する基板をドライエッチングするとき、酸素ガスを混合しない低級の弗化炭素ガス、または弗化炭化水素ガスのプラズマを用いる場合は残渣が残留する。この残渣は、従来は珪素樹脂を構成している側鎖であるアルキル基がエッチングされずに残ったものと考えられているが、本発明者がこの残渣を調査したところ、この残渣はドライエッチングに用いた低級の弗化炭化水素ガスを原料とする化合物であることが明らかとなった。この残渣は、モノエタノールアミンとジメチルスルホキシドの混合液で湿式除去することが可能であるが、珪素樹脂がこの混合液に耐性がないので、珪素樹脂のパターン形成には使用できない。

【0005】一方、酸素ガスのみによるプラズマを用いた場合、珪素樹脂膜はほとんどエッチングされず、フォトレジストのパターンがエッチングされ、珪素樹脂層はその表面が二酸化珪素に近い状態に変化する。すなわち、パターンを形成したい珪素樹脂層には、パターンが転写（形成）できない。以上のことより、珪素樹脂のドライエッチングのときは、低級の弗化炭素ガス、または弗化炭化水素ガスと酸素ガスとの混合ガスによるプラズマを用いる。ここで、この混合ガスにおける酸素ガスの体積比が5%以下では、酸素ガスとの混合ガスにする効果が少なく、酸素ガスの体積比が30%以上ではエッチング速度が極端に遅くなるので、この混合ガスの酸素ガスが占める体積比は5～30%が適当である。

【0006】ところで、マスクとして使用したフォトレジストのパターンは、ドライエッチングにより珪素樹脂層にパターン形状を転写したら、不要のものとなる。したがって、このフォトレジストのパターンは除去しなくてはならないが、ドライエッチングで、プラズマにさらされたフォトレジストは、通常の湿式のエッチングにより除去することが困難である。この場合も、残渣と同様にモノエタノールアミンとジメチルスルホキシドの混合液を使用すれば除去可能であるが、前述したように、珪素樹脂に対してこの湿式のエッチングは好ましくない。したがって、このフォトレジストのパターンも、体積比が2～50%の酸素ガスと低級の弗化炭素ガス、または弗化炭化水素ガスとの混合ガスのプラズマを用いたドライエッチングを用い除去する。

【0007】ところで、フォトレジストのパターンをドライエッチングで除去するとき、酸素ガスのみのプラズマを用いると、パターン形成された珪素樹脂の樹脂膜にクラックが入る。この、クラックの原因としては、以下のことが考えられていた。珪素樹脂は、酸素ガスプラズマによりその側鎖の中のアルキル基（有機成分）が除去されるので、この珪素樹脂の表面は二酸化珪素によって被われる。このような状態では、珪素樹脂の表面を被った二酸化珪素の熱膨張係数より、内部の樹脂の熱膨張係

数の方が大きいので、ドライエッチング時のプラズマによる電子照射などによる加熱と、その後の冷却が行われると、二酸化珪素に変化した表面より珪素樹脂本体の方が膨張収縮の程度が大きいため、表面の二酸化珪素がその膨張収縮に追いつけず、クラックが発生する。したがって、フォトレジストをドライエッチングにより除去するときは、上記のように体積比が2～50%の酸素ガスと低級の弗化炭素ガス、または弗化炭化水素ガスとの混合ガスのプラズマを用いていた。

#### 10 【0008】

【発明が解決しようとする課題】従来は以上のようになされていたので、まずパターンを転写するときのドライエッチングにおいて、体積比が5～30体積%の酸素ガスと弗化炭素ガス、または弗化炭化水素ガスとの混合ガスのプラズマを用いていたドライエッチングでは、側鎖にメチル基を多く含む珪素樹脂には適しているが、側鎖にフェニル基のような有機成分からなるものを多く含む珪素樹脂では、エッチング速度が低くなるという問題があった。また従来では、体積比が2～50%の酸素ガスと低級の弗化炭素ガス、または弗化炭化水素ガスとの混合ガスのプラズマを用いたドライエッチングでマスクとして使用するフォトレジストのパターンを除去していたので、このとき、その下の層の珪素樹脂層もエッチングされてしまうという問題があった。したがって、珪素樹脂のパターンを所望の厚さにするには、フォトレジストの除去時間の制御が必要であり、それが非常に困難を極めるものであった。

【0009】さらに、発明者らが調査したところ、ドライエッチング時に使用する低級の弗化炭素ガス、または弗化炭化水素ガスと酸素ガスとの混合ガスにおける酸素ガスの体積比が0～30%と少ないと、前述のように残渣が残る易いことが判明した。ところで、この残渣は、前述したようにエッチングのために用いた弗化炭化水素を原料とする生成物であるが、ドライエッチング中、スパッタ効率の高い平坦部には堆積し難く、パターンの側壁部には堆積し易い。このため、体積比の低い酸素ガスと低級の弗化炭素ガス、または弗化炭化水素ガスの混合ガスのプラズマを用いれば、異方性にエッチングできると考えられている。すなわち、ドライエッチングでは、フォトレジストのパターンをマスクとして、この形状を下層の樹脂などに転写するとき、ドライエッチングのプラズマにより生成したエッチングに関与する活性種は、基板に対して全てが垂直に入射するわけではなく、色々な方向から基板（エッチング対象）に入射する。活性種がマスク（フォトレジスト）パターンの側面より斜めに入射すると、これによりエッチングされる下層の樹脂などは、マスクパターンの形状より細い状態でマスクパターンの形状が転写されることになる。

【0010】ところがここで、エッチングガスからの生成物が、パターンの側壁に堆積していくと、形成してい

5

るパターンの側壁はエッチングされないことになり、転写したパターンが細ることがなくなる。すなわち、異方性エッチングがされたことになる。しかし、堆積した残渣は酸素ガスによるプラズマでは除去できない。上述の異方性にパターンを形成する方法は、二酸化珪素膜やシリコン等の無機膜のパターン形成にも応用されているが、形成するパターンがこれら無機膜の場合は、モノエタノールアミンとジメチルスルホキシドの混合溶液を用いてフォトレジストを湿式除去する方法がとられてきた。ところが、珪素樹脂はこのモノエタノールアミンとジメチルスルホキシドの混合溶液にはあまり耐性がなく、これによる湿式エッチングを適用すると、珪素樹脂膜厚が減少するという問題があった。

【0011】本発明は上記のような問題を解決するためになされたもので、どのような有機成分を有する珪素樹脂においても、エッチング速度を落とすことなくエッチングし、クラックが入るなど珪素樹脂のパターンに変質がない所望とするパターン形状のままで、不要となったフォトレジストのパターンを残渣なく除去できるようにすることを目的とする。

#### 【0012】

【課題を解決するための手段】この発明の珪素樹脂のパターン形成方法は、基板上に有機成分にメチル基以外のものも存在する珪素樹脂膜を形成する工程と、珪素樹脂膜上に感光性を有するフォトレジスト層を形成する工程と、フォトレジスト層を写真製版技術により所定のパターンに形成する工程と、酸素ガスとフッ素および炭素の化合物からなるガスの混合ガスを用い、この混合ガスにおける酸素ガスと前記化合物からなるガスの体積比が前記珪素樹脂膜の有機成分と無機成分の比に合わせたものを反応ガスとして用いてドライエッチングを行い、フォトレジストのパターンをマスクとしてそのパターンの形状を珪素樹脂膜に転写する工程とを含むことを特徴とする。そして、この発明は、上述の珪素樹脂のパターン形成方法において、転写する工程の後、反応ガスから生成する電子や反応性イオンなどが反応対象物に関与しない乾式除去装置により酸素ガスを反応ガスに用いてフォトレジストのパターンを除去する工程を含むことを特徴とする。加えて、この発明は、前述の珪素樹脂のパターン形成方法において、珪素樹脂を基板上に形成した後、不活性ガスのプラズマによる処理か、または反応ガスから生成する電子や反応性イオンなどが反応対象物に関与しない乾式反応装置による酸素ガスを反応ガスに用いた処理かで、珪素樹脂膜の表面を変質させる工程を含むことを特徴とする。

【0013】また、この発明の珪素樹脂のパターン形成方法は、基板上に珪素樹脂の層を形成する工程と、珪素樹脂膜上に感光性を有するフォトレジスト層を形成する工程と、フォトレジスト層を写真製版技術により所定のパターンに形成する工程と、フォトレジストのパターン

6

をマスクとしてドライエッチングによりその形状を珪素樹脂層に転写する工程と、反応ガスから生成する電子や反応性イオンなどが反応対象物に関与しない乾式除去装置により酸素ガスを反応ガスに用いてフォトレジストのパターンを除去する工程と、転写する工程で生成した堆積物をモノエタノールアミンとジメチルスルホキシドとを含む溶液を用いて湿式除去する工程とを含むことを特徴とする。

【0014】また、この発明の珪素樹脂のパターン形成方法は、基板上に珪素樹脂の層を形成する工程と、不活性ガスのプラズマによる処理か、または反応ガスから生成する電子や反応性イオンなどが反応対象物に関与しない乾式反応装置による酸素ガスを反応ガスに用いた処理かにより、珪素樹脂膜の表面を変質させる工程と、珪素樹脂膜上に感光性を有するフォトレジスト層を形成する工程と、フォトレジスト層を写真製版技術により所定のパターンに形成する工程と、フォトレジストのパターンをマスクとしてドライエッチングによりその形状を珪素樹脂層に転写する工程と、フォトレジストのパターンを酸素ガスのプラズマにより除去する工程と、転写する工程で生成した堆積物をモノエタノールアミンとジメチルスルホキシドとを含む溶液を用いて湿式除去する工程とを含むことを特徴とする。

#### 【0015】

【作用】パターン転写時のドライエッチングにおいて、反応ガスがエッチング対象の有機成分と無機成分から構成される珪素樹脂の各成分と過不足なく反応する。加えて、不要となったフォトレジストのパターンを除去するとき、珪素樹脂層の温度変化があまり起こらない。そして、珪素樹脂の表面が、酸素ガスプラズマやモノエタノールアミンとジメチルスルホキシドとを含む溶液には侵されない状態になる。また、低損傷型の乾式除去装置を使用するので、珪素樹脂表面に高エネルギーの電子や反応性イオンなどが関与することがない。

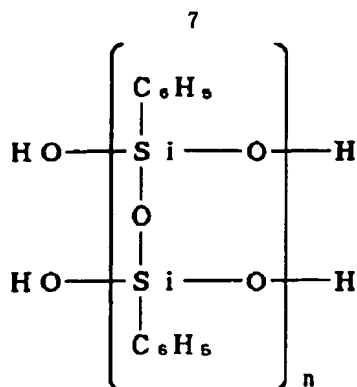
#### 【0016】

【実施例】以下、本発明の実施例を図を用いて説明する。

（実施例1）図1（a）～（d）は本発明の1実施例を示す工程断面図である。まず、化1に示す、側鎖に有機成分としてフェニル基をもち末端にOH基をもつ重量平均分子量が約4000のラダー型オルガノポリシロキサン（珪素樹脂）のアニソール溶液（約35重量%濃度に調整したもの）を半導体基板1上にスピンコートし、窒素ガス雰囲気中で80℃30分間プリバークし、その後150℃で30分間、350℃で60分間の順にハードバークして硬化させ、厚み約1μmの珪素樹脂層2を形成した（図1（a））。

#### 【0017】

#### 【化1】



【0018】ただし、nは重量平均分子量約4000を与える整数である。

【0019】について、硬化した珪素樹脂層2上にポジ型フォトレジストをスピンコートし、窒素ガス雰囲気中で80℃で30分間プリベークし、厚み約1.5μmのフォトレジスト層3を形成する。このフォトレジスト層3にフォトマスクを介して紫外線を照射し、その後、現像液に浸漬することなどにより現像するフォトリソグラフィ法により所望のパターンを形成し、このパターンの耐ドライエッチング性能を向上させるために、120℃で30分間のハードベークを行い、フォトレジスト層3によるマスクパターンを形成した(図1(b))。

【0020】次に、このフォトレジスト層3によるマスクパターンが形成された珪素樹脂層2を、反応ガスとして酸素ガスとCHF<sub>3</sub>ガスの混合ガスを使用し、圧力10Pa、RF出力400Wの条件下でRIE法によりドライエッチングした。5分足らずの短時間でエッチングできた(図1(c))。ここで、化1に示される珪素樹脂層2は、有機成分であるフェニル基(-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)と梯子状に結合する無機成分であるシロキサン(SiO)との分子量の比が約3:2である。したがって、エッチングのときの反応ガスは、体積比を60%とした酸素ガスとCHF<sub>3</sub>ガスとの混合ガスを使用する。

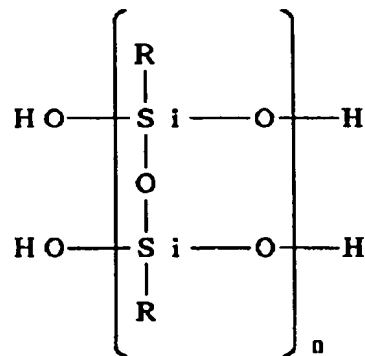
【0021】この比率は、以下のようにして算出する。有機成分であるフェニル基は分子量12の炭素6個と分子量1の水素5個からなるので、このフェニル基の分子量は12×6+1×5=77である。無機成分であるシロキサンは、分子量28の珪素1個と分子量16の酸素1個からなるので、このシロキサンの分子量は44である。ここで化1で示される珪素樹脂は、フェニル基1個が結合したシロキサンが酸素1個を介して梯子状に結合している(ラダー型)状態を基本構造とし、この基本構造がn個つながったものの両端にH(水素)とOH(OH基)が結合した化合物である。したがって、この化1で示される珪素樹脂の有機成分と無機成分との比は、フェニル基とシロキサンおよび梯子結合をしている酸素との比であるので、(フェニル基の分子量×2):(シロキサンの分子量×2+酸素の分子量)≒(77×2):(44×2+16)≒3:2となる。

【0022】最後に、プラズマ発生室と反応室が分離したタイプの低損傷型アッシャを用いて、反応ガスとして酸素ガスを用いてフォトレジスト層3をアッシング除去した(図1(d))。こうしてパターン形成された珪素樹脂層2にはクラックが認められず、膜厚の減少も見られず、また、残渣の付着もなかった。なお、反応ガスに酸素ガスを用いる平行平板型の低損傷型のアッシャを用いてフォトレジスト層3の除去を行った場合(アッシング)も、これと同様な結果を得た。このタイプのアッシャでは、プラズマにより生成した活性種のうち、アッシングに関与するのは中性のラジカルだけとなり、アッシング対象物に衝突して熱を発させる電子や反応性イオン(O<sup>-</sup>)は、珪素樹脂層2のある半導体基板1に到達することはない。

【0023】(実施例2)上記実施例1では側鎖にフェニル基のみをもつ珪素樹脂についてパターン形成法を示したが、他の珪素樹脂でも良く、例えば化2に示すようなメチル基とフェニル基を合わせもつ珪素樹脂についても同様である。この場合、有機成分とシロキサンの分子量の比は2:3であるので、反応性ガスとして体積比が40%の酸素ガスとCHF<sub>3</sub>ガスとの混合ガスを反応ガスとして使用してエッチングし、その他は全て実施例1の条件でパターン形成を行った。エッチングは3分足らずの短時間で行え、フォトレジスト層3の除去後も実施例1と同様に良好な結果を得た。

【0024】

【化2】



【0025】ただし、Rはメチル基またはフェニル基であり、メチル基とフェニル基のモル比は2:1である。また、nは重量平均分子量約4000を与える整数である。

【0026】(実施例3)上記実施例では、珪素樹脂層2の有機成分とシロキサンの比に、ドライエッチングにおける反応性ガスの酸素ガスとCHF<sub>3</sub>ガスの比を合わせるにより、フォトレジスト層3のパターンを転写するときのドライエッチングを行っている。これにより、CHF<sub>3</sub>ガスプラズマからのドライエッチングによる反応生成物である残渣が発生せず、この残渣のことを考慮せずに、反応ガスとして酸素ガスだけを使用して低

損傷型アッシャによりフォトレジスト層3を除去していた。しかし、これに限るものではなく、実施例1の図1(c)に示すフォトレジスト層3を転写する工程において、反応ガスとして体積比が20%の酸素ガスと $\text{CHF}_3$ ガスとの混合ガスを使用して30分間行っても良い。その他は図1(d)まで実施例1と同じ工程を行った。そして最後にモノエタノールアミンとジメチルスルホキシド混合液で湿式処理を行い、残渣を除去した。

【0027】この実施例の場合、フォトレジスト層3を除去するとき、実施例1と同様に低損傷型アッシャにより酸素ガスプラズマを用いたが、これにより珪素樹脂層2の表面が二酸化珪素に近い状態変化して、モノエタノールアミンとジメチルスルホキシド混合液に対する耐性が向上する。その結果、実施例1と同様に残渣もクラックも見られない表面を得ることができた。更に、フォトレジスト層3のパターンを転写するとき、酸素ガスの体積比率が少ない反応ガスによりドライエッチングするので、より異方性エッチングの状態となり、加工精度の高いパターン形成ができた。

【0028】(実施例4)上記実施例では、フォトレジスト層3を除去するとき、低損傷型のアッシャを用いたが、珪素樹脂層2に前処理を施すことにより、フォトレジスト層3の除去に低損傷型でないアッシャを用いることができる。この場合、まず実施例1と同様の工程を図1(a)まで行い、珪素樹脂層2を半導体基板1上に形成する。その後、前処理として、RF出力400W、圧力が9 Torrの条件下で酸素ガスプラズマ処理を1分間行なった。これにより、珪素樹脂層2の表面が二酸化珪素に近い状態に変化し、かつ、酸素原子が隙間を埋めるように入り込み、その表面はより緻密な状態になる。次いで、図1(b), (c)に示すように、実施例1と同じ工程によりエッチングを行った。最後に、低損傷型ではないバレル型アッシャを用いて酸素ガスプラズマにより、フォトレジスト層3を除去した。

【0029】従来では、低損傷型でないアッシャによりフォトレジスト層3の除去(アッシング)を行うと、珪素樹脂層2の表面にクラックが生じていたが、これは以下に示す理由による。珪素樹脂は、酸素ガスプラズマや酸素ガスプラズマによりエネルギーが与えられると、その表面が二酸化珪素に近い状態に変化する。このとき、酸素ガスプラズマにより生成した反応性イオンや電子などの高エネルギーな活性種が存在すると、その二酸化珪素への変化はより急激に行われる。そして、その急激な化学反応と同時に大きな温度変化も生じる。珪素樹脂の表面がプラズマにより二酸化珪素に近い状態に変化するとき、同時に大きな温度変化が生じると、二酸化珪素に近い状態に変化した表面と、そのしたの珪素樹脂層との熱による応力が大きく異なるため、二酸化珪素に近い状態となった表面にクラックが生じてしまう。

【0030】しかし、酸素ガスプラズマや低損傷型のア

ッシャを用いた酸素ガスプラズマによる処理では、反応性イオンや電子などが生じにくいいため、上述のような発熱反応は起こらず、したがって、珪素樹脂の表面にクラックの発生なしに二酸化珪素に近い状態への変化を起こさせることができる。このようにしてパターン形成された珪素樹脂層2は、クラックも認められず、実施例1と同様に良好な結果を得た。

【0031】(実施例5)上記実施例4では、前処理として酸素ガスプラズマ処理を行ったが、これに限るものではなく、珪素樹脂層2の表面を二酸化珪素に変化させる処理なら良く、低損傷型のアッシャを用いた酸素ガスプラズマによる前処理により、珪素樹脂層2の表面を二酸化珪素に近い状態に変化させても良い。この実施例5の場合、まず、実施例4と同じ工程を図1(a)まで行い、珪素樹脂層2を半導体基板1上に形成する。その後、低損傷型アッシャを用いてRF出力400W、圧力20 Paの条件下で酸素ガスプラズマ処理を1分間行い、これ以降は実施例4と同じ工程を行い、パターン形成をした。この実施例5では、酸素ガスプラズマにより前処理を行っているので、エネルギーの供給に加え、酸素の供給もしているため、珪素樹脂層2の表面は実施例4の前処理に比較して、より二酸化珪素に近い状態に変化している。その後、珪素樹脂層2を観察したところ実施例1と同様に良好な結果を得た。

【0032】(実施例6)ここで、上記実施例4, 5においても、実施例1と実施例3との関係と同様のことが成立し、フォトレジスト層3のパターンを転写するドライエッチングのとき、反応ガスの酸素ガスと $\text{CHF}_3$ ガスの比を珪素樹脂層2の有機成分とシロキサン分子量比に合わせずに、酸素ガスの含有量を低くしても良い。この実施例6の場合、実施例4と同じ工程を図1(b)まで行い、エッチングは実施例3と同様の工程で行った。そして、フォトレジスト層3の除去には、まず実施例4と同じバレル型のアッシャを用いて酸素ガスプラズマにより行い、加えて、残渣の除去には実施例3と同様にモノエタノールアミンとジメチルスルホキシドの混合液を用いた。その後、珪素樹脂層2を観察したところ実施例3と同様に良好な結果を得た。

【0033】(実施例7)また、珪素樹脂層2の前処理を、実施例5と同様に低損傷型のアッシャを用いて酸素ガスプラズマにより行い、最後に実施例3と同様に残渣の除去にモノエタノールアミンとジメチルスルホキシドの混合液を用いても、上記実施例と同様の効果を奏する。

【0034】(実施例8)なお、上記実施例では、フォトレジスト層3にポジ型を用いたが、これに限定されるものではなく、ネガ型を用いても同様な効果が得られる。また、上記実施例では、フォトレジスト層3をスピンコーティングする前に、珪素樹脂層2を熱硬化させたが、これに限定されるものではなく、フォトレジスト層

3を除去した後に行っても同様な効果が得られる。

# 【0035】

【発明の効果】以上説明した通り、本発明では、珪素樹脂のドライエッチングに、珪素樹脂の有機成分の成分含有量に合わせた酸素ガス濃度をもつ低級の弗化炭素または弗化炭化水素のプラズマを用いている。したがって、側鎖がフェニル基などの珪素樹脂でも、ドライエッチングのエッチングスピードが低下することなく、パターン形成が短時間に行える。また、本発明ではフォトレジストの乾式除去に低損傷型アッシャを用いたので、珪素樹脂にクラックが生じたり、厚みが減少することなく、フォトレジストのみを選択的に除去できるので、結果的に珪素樹脂のパターン精度が向上する。また、本発明では、珪素樹脂の成膜後に不活性プラズマあるいは低損傷型アッシャによる酸素ガスプラズマで前処理して珪素樹脂の表面を二酸化珪素に近い状態に変化させたので、フォトレジストの乾式除去をバレル型アッシャによる酸素ガスプラズマで行っても珪素樹脂にクラックが生じたり、厚みが減少することなく、フォトレジストのみを選択的に除去でき、やはりパターン精度が向上する。

【0036】一方、この発明では、珪素樹脂の成膜後に不活性プラズマあるいは低損傷アッシャによる酸素ガス

プラズマで処理してその表面を二酸化珪素に近い状態に変化させ、加えてフォトレジストパターンの乾式除去のときにも酸素ガスプラズマを用いている。したがって、フォトレジストのパターンを転写するときのドライエッチングで残った残渣（体積物）を除去するために、モノエタノールアミンとジメチルスルホキシドの混合液で処理をしても、珪素樹脂のパターンにクラックが生じたり厚みが減少することなく堆積物を湿式除去できる。このため、パターンを転写するドライエッチングに堆積物が生じる酸素ガスの体積比率の低い反応ガスによるエッチング条件を選ぶことができ、結果的に異方性エッチングが可能となり、パターン精度が向上する。以上のことにより、珪素樹脂を半導体装置の層間絶縁膜などに適用したとき、本発明のパターン技術を用いれば、半導体装置の生産性並びに信頼性が向上する。

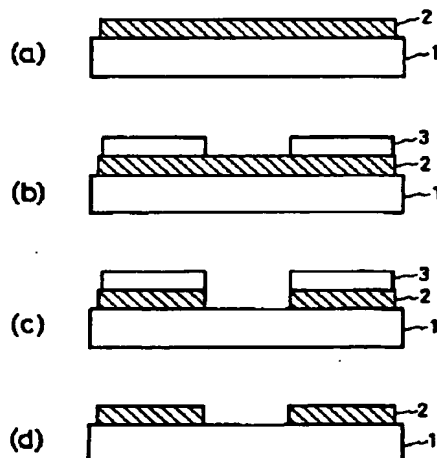
# 【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の1実施例を示す工程断面図である。

# 【符号の説明】

- 1 半導体基板
- 2 珪素樹脂層
- 3 フォトレジスト層

【図1】



- 1: 半導体基板
- 2: 珪素樹脂層
- 3: フォトレジスト層

フロントページの続き

(72)発明者 南 伸太郎

兵庫県尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三  
菱電機株式会社生産技術研究所内